

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-273214

(43)Date of publication of application : 03.10.2000

(51)Int.Cl. C08J 5/18  
C08G 73/06  
G11B 5/73  
G11B 5/78  
// C08L 79:00

(21)Application number : 11-085673

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.03.1999

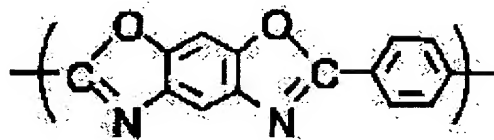
(72)Inventor : SUEOKA MASANORI  
TSUKUDA AKIMITSU  
YAMASHITA SHINSUKE

## (54) POLYBENZAZOLE FILM AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject film useful as a magnetic recording medium having transparency, isotropic mechanical properties, high Young's modulus and proper elongation, comprising a polybenzazole as a main component.

SOLUTION: This film comprises a polybenzazole as a main component, has  $\geq 5\%$  elongation and  $\geq 19.6$  GPa Young's modulus in the length and width directions of the film and  $\geq 50\%$  light transmittance at 550 nm wavelength. Preferably the film has surface roughness Ra (nm) of the formula  $0.1 \leq Ra \leq 10$  on the surface of at least one side. Preferably the film has  $\leq 0.015$  g/cm<sup>3</sup> difference in density between the obverse and reverse of the film and the film density does not increase more than  $\geq 0.020$  g/cm<sup>3</sup> even by heating at 300° C for 10 minutes. A structural unit contained in the polybenzazole polymer comprises preferably a monomer unit of the formula, etc., and the polybenzazole polymer has 20-200 degree of polymerization.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-273214  
(P2000-273214A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 4 F 0 7 1
C 0 8 G 73/06		C 0 8 G 73/06	4 J 0 4 3
G 1 1 B 5/73		G 1 1 B 5/78	5 D 0 0 6
5/78		G 1 1 B 5/704	
// C 0 8 L 79:00			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-85673

(22) 出願日 平成11年3月29日 (1999. 3. 29)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 末岡 雅則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 佃 明光

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 山下 伸介

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリベンザゾールフィルム及びそれを用いた磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 透明で機械的物性が等方的であり、高ヤング率かつ適度な伸度を持つポリベンザゾールフィルムを提供する。

【解決手段】 ポリベンザゾールを主成分とするフィルムであって、該フィルムの長手方向及び幅方向において、伸度が5%以上かつヤング率が19.6 GPa以上であり、波長550 nmの光線透過率が50%以上であるポリベンザゾールフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリベンザゾールを主成分とするフィルムであって、該フィルムの長手方向及び幅方向において、伸度が5%以上かつヤング率が19.6 GPa以上であり、波長550 nmの光線透過率が50%以上であるポリベンザゾールフィルム。

【請求項2】少なくとも一方の表面において表面粗さ  $R_a$  (nm) が

$$0.1 \leq R_a \leq 10$$

である請求項1に記載のポリベンザゾールフィルム。

【請求項3】フィルム表裏の密度差が  $0.015 \text{ g/cm}^3$  以下であり、フィルムの密度が300℃、10分の加熱によっても  $0.020 \text{ g/cm}^3$  以上増加しない請求項1または2に記載のポリベンザゾールフィルム。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載のポリベンザゾールフィルムの少なくとも一面に磁性層を有する磁気記録媒体。

【請求項5】幅が2.3～13 mm、支持体厚みが6.5  $\mu\text{m}$  以下、長さが100 m/巻以上、磁気記録媒体としての記録密度が8キロバイト/ $\text{mm}^2$  以上である請求項4に記載の磁気記録媒体からなる磁気テープ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録媒体として好適に用いることができるポリベンザゾールフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年のデジタル記録技術の進歩、コンピュータの外部メモリへの展開等により、薄膜化・高密度記録化・高耐久性の磁気記録媒体に適したフィルムの要求がより強くなってきている。このような磁気記録媒体のベースフィルムとして一般にポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルムが用いられてきた。また、最近、ポリエステルフィルムに比べ剛性が高く、薄膜化が可能であり、大容量の磁気記録媒体に適した素材である芳香族ポリアミドがベースフィルムとして使用されている。

【0003】しかし、コンピュータのメモリ用途等では、ハードディスクの記録密度の飛躍的な進歩に対応するためにバックアップテープの更なる大容量化が求められており、このためにはベースフィルムの更なる薄膜化が必要となっている。フィルムの厚みを薄くする場合、単にこれまでと同じ材料のベースフィルムの厚みを薄くしただけでは、テープ走行系で張り付きを起こしたり、テープのエッジダメージが生じたり、当たり特性が劣化するといった問題が生ずる。このような問題を解決するためにはベースフィルムのヤング率を高くすることが必要であり、芳香族ポリアミドよりも剛性の高いポリベンザゾールよりなるフィルムが有望視されている。

【0004】この様な例として、例えば、特開平6-8

4161号公報には、ポリベンザゾールを主成分とする材料からなる磁気記録媒体が開示されている。しかし、同公報にはフィルムの製造方法に関する記載がなく、フィルムの物性についてもヤング率が記載されているのみである。一般に、ポリベンザゾールを含むポリベンザゾールの溶液は、液晶性を示し、一方向に分子が並んでいる。ポリベンザゾールを繊維とする場合は、このような性質を利用してヤング率が非常に高い繊維を作ることができる（例えば、特開平7-157918号公報、特開平7-157919号公報、特開平7-197307号公報、特開平7-157920号公報等にポリベンザゾールの製糸方法が開示されている）。このような製造方法は一方向の剛性のみが必要な繊維には適しているが、フィルムの場合は液晶性を示す溶液をそのまま製膜に用いると、一方向のみに配向した不透明なフィルムとなり、同方向の機械的強度のみが高く、その直角方向の機械強度は極端に弱く、裂けやすいフィルムとなる。このようなフィルムは、テープ加工時に裂けたり、伸度がほとんどないことからテープにした際にスタート・ストップ時のテンションに耐えられなかったり、高速走行時にエッジが大きなダメージを受けるといった問題が生じる。

【0005】この様に単にポリベンザゾールの光学異方性ドーブを押しだしそのまま凝固させただけでは、吐出方向に過度に配向するために、フィブリル化し易くその直角方向に弱くなってしまう。これを改良しようとする製膜方法として、例えば特開平1-287141号公報には、凝固浴組成条件を工夫して、光学異方性溶液が凝固過程で見かけ上等方性状態を経由した後、実質的凝固を生じるような条件で製膜する方法が開示されている。しかしこの方法では、直行する2軸に沿ってバランスのとれた物性を有するフィルムは得られるが、フィルムのヤング率は実施例に示されているように長手方向及び幅方向を合わせて30 GPa程度とバラ系芳香族ポリアミドフィルムと差がなく、ポリベンザゾールの特徴である高い剛性が損なわれている。また、ドーブのポリマー濃度を低くしなければならず、生産性が低下するといった問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる問題を解決し、透明で機械的物性が等方的であり、高ヤング率かつ適度な伸度を持つポリベンザゾールフィルムを提供するものである。

## 【0007】

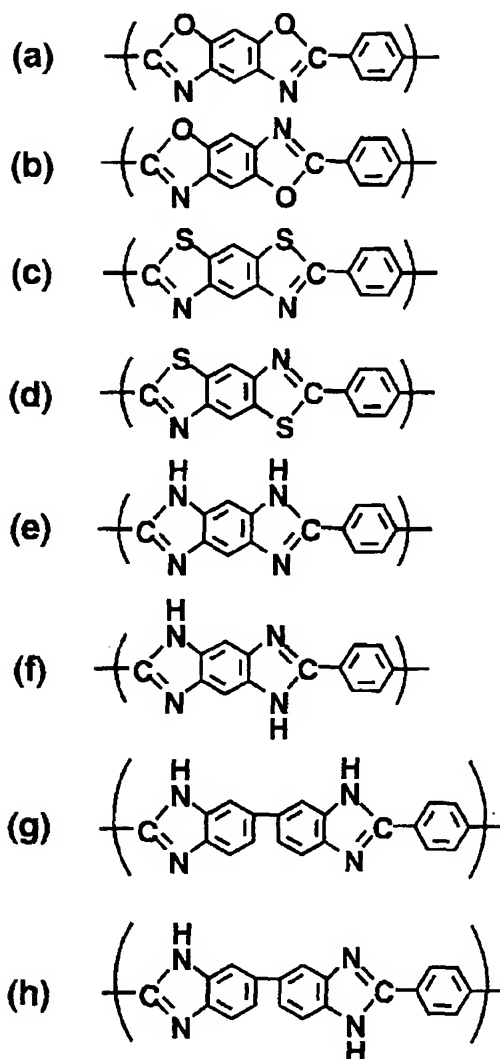
【課題を解決するための手段】かかる課題は、ポリベンザゾールを主成分とするフィルムであって、該フィルムの長手方向及び幅方向において、伸度が5%以上かつヤング率が19.6 GPa以上であり、波長550 nmの光線透過率が50%以上であるポリベンザゾールフィルムによって達成される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明におけるポリベンザゾールとは、ポリベンゾオキサゾールホモポリマー、ポリベンゾチアゾールホモポリマー、ポリベンズイミダゾールホモポリマー及びこれらポリマーのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマーをいう。ここでポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンズイミダゾール及びこれらのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマーは、例えば Wolfe等の「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第4703103号（1987年10月27日）、「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許4533692号（1985年8月6日）、「Liquid Crystalline Poly(2,6-Benzothiazole) Composition, Process and Products」米国特許第4533724号（1985年8月6日）、「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第4533693号（1985年8月6日）、Eversの「Thermooxidatively Stable Articulated p-Benzobisoxazole and p-Benzobisthiazole Polymers」米国特許第4539567号（1982年11月16日）、Tasi等の「Method for making Heterocyclic Block Copolymer」米国特許第4578432号（1986年3月25日）等に記載されている。ポリベンザゾールポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。モノマー単位は構造式(a)～(n)に記載されているモノマー単位からなることが好ましく、さらに好ましくは、本質的に構造式(a)～(h)

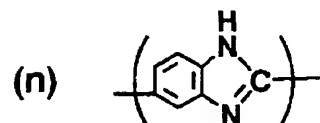
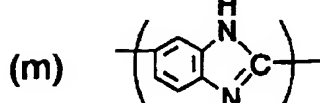
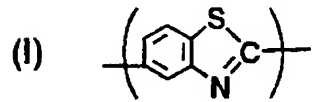
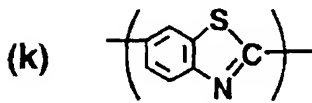
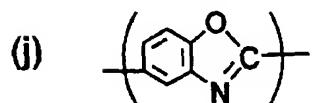
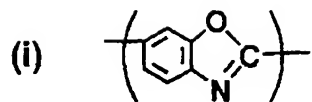
## 【0009】

## 【化1】



## 【0010】

## 【化2】



から選択されたモノマー単位からなる。

【0011】また、本発明のポリベンザゾールポリマーは重合度が20～200であることが好ましい。重合度が20未満であるとフィルムの自己支持性が充分でなく、重合度が200を越える場合は、ドープの粘度が極端に高くなり製膜に用いることが困難になることがあり、好ましくない。

【0012】本発明のフィルムは、ポリベンザゾールを主成分とするフィルムであって、上記ポリベンザゾールのモノマー単位を70重量%以上含有する。30重量%未満は他のポリマー単位、例えば、芳香族ポリアミドや芳香族ポリイミド等が含有されていても構わない。ポリベンザゾールの含有量は、剛性が高くなることから80重量%以上がより好ましい。

【0013】本発明のフィルムは長手方向及び幅方向において、伸度が5%以上かつヤング率が19.6GPa以上であり、波長550nmの光線透過率が50%以上であるポリベンザゾールフィルムである。伸度が少なくとも一方向において5%未満となる場合、同方向にフィルムが脆く切れやすくなるがあるので好ましくない。本発明のポリベンザゾールフィルムの伸度は、より好ましくは10%以上、更に好ましくは20%以上であると、テープに加工した際に適度な柔軟性をもち、ハンドリングが容易となるために好ましい。伸度に特に上限はないが、通常は50%程度とするのが、ヤング率と伸度のバランスが良いことから好ましい。また、ヤング率が少なくとも一方向において19.6GPa未満の場合、加工時やテープに成形され使用される際の巻き取り

時の高張力、張力変動に対抗することができなかったり、薄膜化した場合のエッジダメージや磁気記録媒体とした時の磁気ヘッドとの当たり特性が悪化する場合がある。本発明のポリベンザゾールフィルムのヤング率はより好ましくは29.4GPa以上、更に好ましくは39.2GPa以上であるとフィルムの薄膜化に好適であるので好ましい。ヤング率は特に上限はないが、通常は50GPa程度とするのが、ヤング率と伸度のバランスが良いことから好ましい。更に、波長550nmの光線透過率が50%未満の場合、フィルムの物性が等方的でなかったり、フィルム内部にボイドが多数存在して脆くなったりすることがあるので好ましくない。波長550nmの光線透過率はフィルム物性がより等方的になることから60%以上がより好ましく、70%以上が更に好ましい。波長550nmの光線透過率に特に上限はないが、通常95%程度である。

【0014】本発明のポリベンザゾールフィルムの吸湿度は、0～5%、より好ましくは0～3%、更に好ましくは0～2%であると、湿度変化による寸法変化を抑制することができるので好ましい。

【0015】本発明のポリベンザゾールフィルムの250℃、10分間での熱収縮率は0～2%が好ましく、より好ましくは0～1%であると温度変化によるテープの寸法変化が小さく良好な電磁変換特性を保てるので好ましい。

【0016】本発明のポリベンザゾールフィルムは、少なくとも一方の表面において表面粗さRaが0.1～10nmであると、磁気記録媒体とした時の電磁変換特性が良好となるので好ましい。Raが10nmを越えると磁気記録媒体とした時の電磁変換特性が悪化する場合があり、Raが0.1nm未満の場合は表面が平滑すぎて摩擦が大きくなり、テープ加工時等のハンドリング性が悪化することがある。

【0017】本発明のポリベンザゾールフィルムは、20cm四方の範囲内の厚み変動がフィルム平均厚みの0～20%であることが好ましい。上記厚み変動が20%を越える場合、磁気記録媒体とした時の磁気ヘッドとの当たり特性が悪化することがあるので好ましくない。

【0018】更に、本発明のポリベンザゾールフィルムは、フィルムの機械特性を発揮し、加工または使用に当たって加わる加熱による機械特性の変化が発生しないように、フィルム製造時に熱処理して結晶化が進められており、加工または使用時に加熱されてもフィルムの平均密度の増加は、0.020g/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは0.015g/cm<sup>3</sup>以下、さらに好ましくは0.010g/cm<sup>3</sup>以下である。また、本発明のフィルムは、フィルム表裏の結晶化度を表す密度の差が0.015g/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは0.012g/cm<sup>3</sup>以下、さらに好ましくは0.008g/cm<sup>3</sup>以下であることである。フィルムの表裏の密度差が0.015g/cm<sup>3</sup>

を超える場合には、例えばフィルムを実用に供し、加熱下に使用された場合、フィルム面内に部分的な熱収縮の斑が発生し、フィルムにうねりやしぼ立ち等の問題が発生する。これらの密度差に下限は特にないが、0に近いほど好ましい。

【0019】本発明のポリベンザゾールフィルムは、テープに加工した際の走行性を改善する目的で無機粒子や有機粒子を含有することが好ましい。好ましい無機粒子としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、カーボンブラック、ゼオライト、その他の金属微粉末等が挙げられる。また、好ましい有機粒子としては、例えば、架橋ポリビニルベンゼン、架橋アクリル、架橋ポリスチレン、ポリエステル粒子、ポリイミド粒子、ポリアミド粒子、フッ素樹脂粒子等の有機高分子からなる粒子、あるいは、表面上に記有機高分子で被覆等の処理を施した無機粒子が挙げられる。

【0020】本発明のポリベンザゾールフィルムは、フレキシブルプリント基板、コンデンサー、プリンターリボン、音響振動板、太陽電池のベースフィルム等種々の用途に好ましく用いられるが、少なくとも片面に磁性層を設けた磁気記録媒体として用いられると、高ヤング率と平滑な表面を兼ね備えた本発明のポリベンザゾールフィルムの効果が充分に発揮されるため、特に好ましい。

【0021】磁気記録媒体の形態は、ディスク状、カード状、テープ状など特に限定されないが、本発明のポリベンザゾールフィルムの優れた高ヤング率・表面性を活かした薄膜化に対応するため、ベースフィルムの厚みが $6.5\mu\text{m}$ 以下、幅が $2.3\sim 13.0\text{mm}$ 、長さが $100\text{m}/\text{巻}$ 以上、磁気記録媒体としての記録密度（非圧縮時）が $8\text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上の長尺、高密度の磁気テープとしたときに、本発明の効果をより一層奏することができるので特に好ましい。なお、ここでいう記録密度は下式

記録密度 = 記録容量 / (テープ幅 × テープ長さ)  
により算出される。

【0022】ベースフィルムの厚みは、 $5.0\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $4.0\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。厚みは特に下限はないが、通常は $1\mu\text{m}$ 程度とするのがフィルムの取り扱いが良いためから好ましい。また、磁気記録媒体としての記録密度は、より好ましくは $25\text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上、更に好ましくは $34\text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上である。記録密度は特に上限はないが、通常は $100\text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 程度とするのが、粗大突起等によるドロップアウトの影響を受けにくいことから好ましい。

【0023】また、本発明は磁気記録媒体として、民生用、プロ用、D-1、D-2、D-3等の放送局用デジタルビデオカセット用途、DDS-2、3、4、データ8mm、QIC等のデータストレージ用途に好適に用い

ることができるが、データ欠落等の信頼性が最も重視されるデータストレージ用途が最適である。

【0024】本発明のポリベンザゾールフィルムが適用される高密度記録媒体の磁性層は、特に限定されないが、公知の強磁性金属薄膜層が例示される。強磁性金属薄膜層の形成手段としては、従来公知の方法が用いられ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法や塗布法等が挙げられる。強磁性金属材料としては、Co、Ni、Cr、Fe等の金属やこれらを主成分とする合金等を用いることができる。

【0025】磁性層を形成後、ダイヤモンドライクコーティングの付与あるいは潤滑保護層の付与を施したり、または両者を併用することは磁気記録媒体の耐久性向上の点で好ましい。更に、磁性層と反対側の面により走行性を向上させるために、公知の方法によりバックコート層を設けてもよい。

【0026】本発明のポリベンザゾールフィルムは、コア等に巻き上げていきフィルムロールとすることができる。コアの材質は特に限定されず、紙、プラスチック等公知のものを使用できる。また、外径が $1\sim 10$ インチ、特に $2\sim 8$ インチのものが好ましく用いられる。コア長は $150\sim 2000\text{mm}$ 、特に $500\sim 1500\text{mm}$ のものが好ましく用いられる。

【0027】本発明のポリベンザゾールフィルムは、例えば、次のような方法で製造できるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】まず、ポリベンザゾールポリマーのドーブを形成するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解し得る非酸化性の酸が含まれる。好適な酸溶媒の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸および高濃度の硫酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。なかでも、さらに適する溶媒はポリリン酸及びメタンスルホン酸である。また最も適する溶媒は、ポリリン酸である。溶媒中のポリマー濃度は好ましくは5重量%以上であり、より好ましくは7重量%以上、更に好ましくは10重量%以上である。ポリマー濃度が5重量%未満の場合、湿式工程に導入した際に浴槽の溶媒との置換が急激に起こり表面があれたり、特に常温で光学異方性を示さないような場合は、成形後のフィルムの機械特性が不十分になることがあり好ましくない。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドーブ粘度といった実際上の取扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20重量%を超えることはない。

【0029】好適なポリマーやコポリマーあるいはドーブは公知の手法により合成される。例えばWolfe等の米国特許第4533693号公報、Sybert等の米国特許4772678号公報、Harrisの米国特許第4847350号公報に記載される方法で合成される。また、ポリベンザゾールポリマーは、Gregory等の米国特許第508

9591号公報によると、脱水性の酸溶媒中での比較的高温、高剪断条件下において高い反応速度での高分子量化が可能である。

【0030】本発明のフィルムを得るためにポリベンザゾールポリマーの固有粘度 $\eta_{inh}$ は、100%硫酸、メタンスルホン酸もしくはクロルスルホン酸にポリマー濃度が0.2g/100ccになるように溶解後、常法により求めた値が2.0以上であることが好ましい。

【0031】また、粒子を添加する場合は、フィルム中で均一な分散とするため、添加前に好ましくは10ボイズ、より好ましくは1ボイズ以下の溶媒に分散させておくことが好ましい。粒子を予め溶媒に分散させずにそのまま製膜用のポリマー溶液に添加した場合、平均粒径が大きくなり、また、粒径分布も大きくなることもあり、その結果フィルムの表面が粗れることがある。用いる溶媒としては製膜原液と同じものが好ましいが、製膜性に特に悪影響を与えなければ他の溶媒を使用してもかまわない。分散方法としては、上記溶媒に粒子を入れ、攪拌式分散器、ボールミル、サンドミル、超音波分散器等で分散する。この様に分散された粒子はポリマー溶液中へ添加混合されるが、重合前の溶媒中へ添加、あるいはポリマー溶液の調製工程で添加してもよい。また、キャスト直前に添加してもよい。

【0032】この様にして調製されたドーブは、光学異方性を保ったまま、ダイ例えばスリットダイから支持面上に流延される。本発明において、流延及びそれに続く光学等方性への転化・凝固・洗浄・延伸・乾燥等の工程を連続的に行っても、これらの全部又は一部を断続的に、つまり回分式に行っても構わない。

【0033】本発明を実施する上で、支持面としては、エンドレスベルトまたはドラムを用いる。ガラス版などの板状物では、長尺の均一なフィルムが得られず好ましくない。金属としては、ステンレス鋼、ハステロイ系合金、タンタル等が好ましい。

【0034】本発明において、機械特性に優れ、表面精度の良い透明フィルムを得る方法は、ドーブを支持面上に流延した後、凝固に先立ってドーブを光学異方性から光学等方に転化するものである。

【0035】光学異方性から光学等方に転化するには、具体的には、支持面上に流延したドーブを凝固に先立ち、吸湿させてドーブを形成する溶剤の濃度を下げ、溶剤の溶解能力及びポリマー濃度の変化により光学等方性域に転移させる方法、または加熱することによりドーブを昇温し、ドーブの層を光学等方に転移する方法、あるいは吸湿と加熱を同時または逐次的に併用する方法により達成できる。特に、吸湿を利用する方法は、加熱を併用する方法も含めて、光学等方化が効率よくかつポリマーの分解を引き起こすことなくできるので有用である。

【0036】ドーブを吸湿させるには、通常温度・湿度

度の空気でも良いが、好ましくは、加湿または加温加湿された空気を用いる。加湿空気は、飽和蒸気圧を超えて霧状の水分を含んでいても良く、いわゆる水蒸気であっても良い。ただし、45℃以下の過飽和水蒸気は、大きな粒状の凝集水を含むことが多いので好ましくない。吸湿は通常、室温～180℃、好ましくは50～150℃の加湿空気によって行われる。

【0037】加湿による方法の場合、加湿の手段は特に限定されず、上記のごとき加湿された空気を流延ドーブに当てる方法、赤外線ランプを照射する方法、誘電加熱による方法等が挙げられる。

【0038】支持面上で光学等方化された流延ドーブは、次に凝固を受ける。本発明において、ドーブの凝固液として使用できるものは、水、リン酸水溶液、硫酸水溶液、水酸化ナトリウム水溶液等が挙げられる。凝固液とドーブの溶媒の交換が穏やかで、フィルム表面のあれを抑制できることから、10～70重量%のリン酸水溶液を使用することが特に好ましい。

【0039】本発明において、凝固液の温度は-60～60℃にすることが好ましく、更に好ましくは-30～30℃である。凝固液の温度が60℃を越える場合はフィルムの表面があれたり、フィルムの表裏で密度に差がでたりすることがあり、-60℃未満ではドーブの凝固速度が遅く、生産性が低下することがある。

【0040】凝固されたフィルムはそのままでは酸が含まれているために、加熱による機械的物性の低下の少ないフィルムを製造するためには、酸分の洗浄・除去をできるだけ行う必要がある。酸分の除去は具体的には500ppm以下まで行うことが望ましい。洗浄液としては水が通常用いられるが、必要に応じて温水で行ったり、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ水溶液で中和洗浄した後、水などで洗浄しても良い。洗浄は、例えば、洗浄液中でフィルムを走行させたり、洗浄液を噴霧する等の方法により行われる。

【0041】洗浄されたフィルムは、次に、もし必要ならば膨潤状態で延伸しても良い。延伸によって延伸方向にポリマー分子鎖を配向させることができるため、機械的性質が向上する。

【0042】乾燥は、緊張下、定長下または、わずかに延伸しつつ、フィルムの収縮を制限して行う必要がある。もし洗浄液（例えば水）の除去とともに収縮する傾向を有するフィルムを、何らかの収縮の制限を行うことなく乾燥した場合は、ミクロに不均一な構造形成（結晶化等）が起こるためか得られるフィルムの光線透過率が低くなってしまう。また、フィルムの平面性が損なわれたり、カールしてしまうこともある。収縮を制限しつつ乾燥するには、例えば、テンター乾燥機や金属棒に挟んでの乾燥等を利用することができる。乾燥に係る他の条件は特に制限されるものではなく、加熱気体（空気、窒素、アルゴン等）や電気ヒータや赤外線ランプ等の輻射



熱の利用法、誘電加熱法等の手段から選ぶことができ、乾燥温度も特に制限されるものではないが、100℃以上であればよい。ただし、機械特性を向上させるため、及びフィルムの結晶化を進めるために高温のほうが好ましく、200℃以上、更に好ましくは300℃以上が用いられる。乾燥の最高温度は特に限定されるものではないが、乾燥エネルギーやポリマーの分解性を考慮すれば500℃以下が好ましい。また、乾燥中や乾燥後にフィルムを高温で延伸しても構わない。延伸温度は300℃～500℃、延伸倍率は面倍率で1.1倍～3.0倍であると伸度とヤング率のバランスが良いので好ましい。

【0043】なお本発明のフィルムは、積層フィルムであってもよい。例えば2層の場合には、重合したポリベンザゾール溶液を二分し、それぞれ異なる粒子を添加した後、積層する。さらに3層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、周知の方法たとえば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがある。

【0044】

【実施例】本発明における物性の測定方法、効果の評価方法は、次の方法に従って行った。

【0045】(1) ヤング率、伸度

ロボットテンシロンRTA（オリエンテック社製）を用いて20℃、相対湿度60%において測定した。試験片は幅10mm、長さ50mmで、引っ張り速度は300mm/分である。ただし、試験を開始してから加重が

磁性粉：Fe系金属磁性粉（比表面積55m <sup>2</sup> /g）	100重量部
バインダー：塩化ビニル系共重合体	8重量部
ポリウレタン	10重量部
研磨剤：アルミナ（AKP-50：住友化学工業（株）製）	8重量部
分散剤：ステアリン酸	1重量部
滑 剤：ペプチルステアレート	2重量部
溶 剤：トルエン	60重量部
メチルエチルケトン	160重量部。

【0050】その後、下記バックコート層用塗料組成物をボールミルにて48時間混合後、コロネートL（日本

カーボンブラック：BP-L（キャボット社製）	95重量部
STERLING NS	5重量部
バインダー：塩化ビニル系共重合体 （エスレックA：積水化学工業（株）製）	25重量部
ポリウレタン （N-5033：日本ポリウレタン工業（株）製）	50重量部
溶 剤：トルエン	200重量部
メチルエチルケトン	500重量部。

【0051】更に、カレンダー処理後、硬化し、8mm幅にスリット後、カセットに組み込み8mmテープカセットとした。このテープに8mm方式の家庭用8mmを用いてテレビ試験波形発生器により100%クロマ信号からカラービデオノイズ測定器で、100回繰り返し走行後のクロマS/Nを測定した。雰囲気は25℃、55

0.1kgfを通過した点を伸びの原点とした。

【0046】(2) 光線透過率

日立製作所製可視紫外分光光度計U-1000を用いて、波長550nmの短波長光の光線透過量を測定した。

【0047】(3) 表面粗さRa

Digital Instruments社製原子間力顕微鏡NanoScopeIIIを用いて、以下の条件でガラス板またはベルトに接触しない表面について3ヶ所測定し、平均値を求めた。

カンチレバー：シリコン単結晶

走査モード：タッピングモード

走査範囲：30μm×30μm

走査速度：0.5Hz

測定環境：25℃、相対湿度65%。

【0048】(4) 密度

サンドペーパーを用いて、フィルムの表または裏からそれぞれ1μmになるまで削り出し、残ったフィルムを標準フロートにより校正された密度勾配管により密度を測定し、5点の平均値を求めた。加熱による密度変化については、300℃、10分間の加熱前後でのそれぞれ5点の平均密度の差を求めた。

【0049】(5) 電磁変換特性

下記磁性塗料組成をサンドグラインドミルにて8時間混合後、コロネートL（日本ポリウレタン工業（株）製）を4重量部添加して、その後、フィルムの製膜時の金属ベルトと接しない側の表面に1.5μm塗布した。

ポリウレタン工業（株）製）を5重量部添加し、磁性面と反対面へ0.4μm塗布した。

%RHの条件で、市販のテープを基準とし、以下の基準で評価した。

○：標準テープとの差が+0.5dB以上

△：標準テープとの差が-0.5dB以上+0.5dB未満

×：標準テープとの差が-0.5dB未満。

## 【0052】(6) テープエッジダメージ

上記フィルムを8mmテープカセットに10分長分組み込み、FF→REWを100回繰り返した後のテープエッジダメージを目視により以下のように評価した。

○：ダメージほとんどなし

△：ダメージわずかであり、実用上問題なし

×：ダメージかなりあり、実用上問題あり。

【0053】以下に実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでないことは言うまでもない。

## 【0054】実施例1

米国特許4533693号に示された方法により、ポリマー濃度12重量%のポリベンゾチアゾールドーブ（溶媒：五酸化リン83重量%含有のポリリン酸）を得た。固有粘度は18.5で、光学異方性を示した。予めポリリン酸に超音波ホモジナイザーで分散させた一次粒径が45nmのコロイダルシリカをポリマーに対し、0.8重量%添加後、製膜しやすくするために約60℃に保ったまま真空下にて脱気した。タンクからフィルターを通し、ギアポンプを経てダイに至る1.5mの曲管を約60℃に保ち、0.15mm×300mmのスリットを有するダイから鏡面のステンレス鋼製エンドレスベルト上にキャストし、相対湿度約85%、90℃の空気を吹き付けて流延ドーブを光学等方化し、ベルトと共に-10℃の30重量%ポリリン酸水溶液中に導いて凝固させた。次いで凝固フィルムをベルトから剥がし、約40℃の温水中を走行させて洗浄した。洗浄の終了したフィルムを乾燥させずに、長手方向に1.05倍、幅方向に1.1倍延伸し、次いで定長下に400℃で熱風乾燥をし、厚み5μmのフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表1に示した。電磁変換特性、テープエッジダメージを上記の方法で測定したところ、いずれも良好であった。

## 【0055】実施例2

米国特許4533693号に示された方法により、ポリ

マー濃度14重量%のポリベンゾオキサゾールドーブ（溶媒：五酸化リン83重量%含有のポリリン酸）を得た。固有粘度は22.0で、光学異方性を示した。予めポリリン酸に超音波ホモジナイザーで分散させた一次粒径が45nmのコロイダルシリカをポリマーに対し、0.8重量%添加後、製膜しやすくするために約70℃に保ったまま真空下にて脱気した。タンクからフィルターを通し、ギアポンプを経てダイに至る1.5mの曲管を約70℃に保ち、0.25mm×300mmのスリットを有するダイから鏡面のハステロイ製エンドレスベルト上にキャストし、相対湿度約80%、75℃の空気を吹き付けて流延ドーブを光学等方化し、ベルトと共に-7℃の40重量%ポリリン酸水溶液中に導いて凝固させた。次いで凝固フィルムをベルトから剥がし、常温の水、2%カセイソーダ水溶液、約40℃の温水の順に洗浄した。洗浄の終了したフィルムを定長下で150℃で熱風で乾燥後、400℃の熱風下で長手方向に1.1倍、幅方向に1.2倍延伸し、厚み4.4μmのフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表1に示した。電磁変換特性、テープエッジダメージを上記の方法で測定したところ、いずれも良好であった。

## 【0056】比較例1

実施例1において、キャスト後の流延ドーブに相対湿度約85%、90℃の空気を吹き付けけない以外は、実施例1と同様の方法で製膜した。幅方向のヤング率が大きく低下し、テープエッジダメージが悪化した。

## 【0057】比較例2

実施例2において、キャスト後の流延ドーブに相対湿度約80%、75℃の空気を吹き付けけない以外は、実施例2と同様の方法で製膜した。長手方向の配向が強いために、幅方向に延伸した段階でフィルムが頻繁に裂け長尺のフィルムを得ることができなかった。短尺のフィルムについて物性を測定したのでその結果を表1に示した。

## 【0058】

【表1】

	伸度 (%)		ヤング率 (GPa)		光線透過率 (%)	表面粗さ Ra (nm)	表面の密度差 (g/cm <sup>3</sup> )	加熱による密度変化 (g/cm <sup>3</sup> )	電磁変換特性	エッジダメージ
	MD	TD	MD	TD						
実施例1	15	12	23.8	27.8	86	4.2	0.003	0.004	○	○
実施例2	12	8	25.2	30.6	94	3.7	0.005	0.003	○	○
比較例1	4	2	31.7	9.1	32	12.2	0.022	0.033	×	×
比較例2	3	1	35.2	7.9	29	13.1	0.025	0.029	—	—

MD：長手方向、TD：幅方向

## 【0059】

【発明の効果】本発明のポリベンゾゾールフィルムは、透明で機械的物性が等方的であり、高ヤング率かつ適度

な伸度を持ち、薄膜化が可能なおから特に高密度磁気記録媒体のベースフィルムとして好適に用いられる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA58 AE14 AF20Y AF21Y  
AF27Y AF30Y AG27 AH14  
BA02 BB02 BB07 BC01 BC10  
BC11 BC12 BC16  
4J043 PA02 PA04 PA08 PA09 PA10  
QB07 QB08 QB09 QB15 QB34  
RA42 RA52 RA57 SA06 SA08  
SA47 SA71 SB01 TA57 TA71  
TB01 UA121 UA122 UA131  
UB011 VA061 YB05 ZA34  
ZA55 ZB11  
5D006 CB01 CB07 DA00 FA09

